

W 2 2 1 3 - 0 1

ALIPHATIC POLYESTER RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP9169893**Publication date:** 1997-06-30**Inventor:** YAMADA YOSHIHISA; MUKAI KATSUYUKI**Applicant:** UNITIKA LTD**Classification:****- international:** C08G63/78; C08K3/34; C08L67/00; C08L101/16;
C08G63/00; C08K3/00; C08L67/00; C08L101/00; (IPC1-
7): C08L67/00; C08K3/34**- european:****Application number:** JP19950348249 19951219**Priority number(s):** JP19950348249 19951219

Report a data error here

Abstract of JP9169893

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aliphatic polyester resin composition improved in both cuttability in pelletizing a polymer and moldability in injection molding without impairing the biodegradability by blending specified components. **SOLUTION:** This composition consists of an aliphatic polyester resin and a laminar silicate. An example of the aliphatic polyester is one obtained by the polycondensation of a glycol and an aliphatic dicarboxylic acid. Aliphatic polyesters comprising, e.g. a poly(α -hydroxy acid) or its copolymer, a poly(ω -hydroxyalkanoate), a poly(β -hydroxyalkanoate) and a poly(4-hydroxybutyrate) can also be used. An especially preferable laminar silicate used is a swellable fluoromica mineral. It is desirable to blend the laminar silicate in an amount of 0.01-50 pts.wt. based on 100 pts.wt. aliphatic polyester.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169893

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	K J S		C 0 8 L 67/00	K J S
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-348249	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成7年(1995)12月19日	(72) 発明者	山田 良尚 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	向井 克之 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大島 道男

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 結晶化速度に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とからなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とからなることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペレット化の際のカッティング性及び射出成形時の成形性を高めた脂肪族ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】合成繊維、フィルムその他成形体として利用されているプラスチックは、軽くて丈夫である利点に加えて、安価にかつ大量に安定して供給できるなど、我々の生活に豊かさと便利さをもたらし、プラスチック文明といえる現代の社会を構築してきた。しかしながら、近年、地球的規模での環境問題に対して、自然環境の中で分解する高分子素材の開発が要望されるようになり、その中でも特に微生物によって分解されるプラスチックは、環境適合性材料や新しいタイプの機能性材料として大きな期待がよせられている。

【0003】 α 、 ω -脂肪族ジオールと α 、 ω -脂肪族ジカルボン酸との融解重縮合によって製造される脂肪族ポリエステル、例えばポリエチレンサクシネート(PES)やポリエチレンアジベート(PEA)及びポリブチレンサクシネート(PBS)は古くから知られたポリマーで安価に製造でき、かつ土中への埋没テストでも微生物により分解されることが確認されている(インターナショナル バイオ ディテリオレイション ブルティン(Int. Biodeterm. Bull.)、11巻、127頁(1975)及びポリマーサイエンス テクノロジー(Polym. Sci. Technol.)、3巻、61頁(1973)参照のこと)。しかしながら、脂肪族ポリエステルは熱安定性に乏しく、重縮合時に分解反応を併発するので、通常は2,000~6,000程度の分子量のものしか得られず、繊維やフィルムとして加工するには十分でなかった。

【0004】これに対し、本発明者らは先に特定の触媒と着色防止剤を選択することによりポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート、ポリヘキサメチレンアジベートなどの脂肪族ポリエステルの熔融重縮合のみによる高分子量化が可能であり、成形体などとして利用することができることを提案した(特開平6-271656号公報、特願平5-297330号)。

【0005】しかし、脂肪族ポリエステル全般の性質として、結晶化速度が非常に遅いので、反応容器を用いて脂肪族ポリエステルの重縮合し、目的の分子量まで重合度を上昇させた後、払い出しても、通常の冷却装置を用いて冷却したのでは、固化(結晶化)できず、カッティングが困難であり、長い冷却ゾーンを設置して固化させ

ないと、できたポリマーをカッティングしてペレット化できない場合があるという問題点があった。

【0006】また、一般に結晶化速度の遅い脂肪族ポリエステルを用いて射出成形などの成形をする場合には、冷却固化させるのに長時間を要するため、物性面からも、製造面からも不利であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性という本来の性質を損なうことなく、ポリマーをペレット化する際のカッティング性及び射出成形時の成形性を高めた脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、かかる目的を達成するもので、脂肪族ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とからなることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる脂肪族ポリエステルとしては、グリコールと脂肪族ジカルボン酸との重縮合などにより得られるポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジベート、ポリヘキサメチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリエチレンオキザレート、ポリブチレンオキザレート、ポリネオペンチルオキザレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンセバケートなどが挙げられる。これらは2種類あるいはそれ以上の共重合体であってもよく、また、これらを主成分とするものであれば、他成分、例えば芳香族ジカルボン酸や多官能性の水酸基およびカルボン酸などを含んでもよい。

【0010】また、ポリグリコール酸やポリ乳酸などのようなポリ(α -ヒドロキシ酸)またはこれらの共重合体、ポリ(ϵ -カプロラクトン)やポリ(β -プロピオラクトン)のようなポリ(ω -ヒドロキシアルカノエート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシバリレート)、ポリ(3-ヒドロキシカプロレート)、ポリ(3-ヒドロキシヘプタノエート)、ポリ(3-ヒドロキシオクタノエート)のようなポリ(β -ヒドロキシアルカノエート)とポリ(4-ヒドロキシブチレート)などの脂肪族ポリエステルを用いることも可能である。

【0011】また、本発明で用いられる層状珪酸塩は天然に存在するもの又は合成されたもののいずれを用いることもでき、あるいは併用することもできる。この層状珪酸塩の例としては、スメクタイト族、パーミキュライト族、雲母族、脆雲母族、緑泥石族が挙げられるが、特に好ましいものは、膨潤性フッ素雲母系鉱物である。

【0012】層状珪酸塩は、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対して0.01~50重量部、好まし

くは0.1~20重量部、最適には1~10重量部の範囲になるように脂肪族ポリエステルに配合することが望ましい。この配合量があまり少ないと結晶化速度の改良効果が十分に発揮されず、また多すぎると伸度が小さくなり、靱性の低下が大きくなる。なお、層状珪酸塩は、望ましくは粉末状であって、脂肪族ポリエステル樹脂中に分散状態になっていることが望ましい。

【0013】次に本発明の組成物を得る方法としては、脂肪族ポリエステルと層状珪酸塩とを混練機を用いてメルトもしくはドライブレンドしてもよいが、通常は脂肪族ポリエステルの原料であるグリコール類などに層状珪酸塩を膨潤処理させておいて脂肪族ジカルボン酸などを加えて脂肪族ポリエステルを製造することにより、膨潤した層状珪酸塩が脂肪族ポリエステル中に分散した組成物を得ることができる。なお、グリコール類としては、エチレングリコール、ブチレングリコールなど脂肪族ポリエステルの原料と同じグリコールを用いることが好ましい。またグリコール類に層状珪酸塩を膨潤処理させる方法としては、グリコール中に層状珪酸塩を長時間浸漬する方法、グリコール中に層状珪酸塩を分散させた状態で加熱攪拌する方法、あるいは超音波処理など任意の方法を採用できる。

【0014】脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、強化剤等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物やアルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物を使用することができる。特に銅化合物やアルカリ金属のハロゲン化物が最も効果的である。強化材としては、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタリサイド、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。これらの添加剤は、重合時あるいは得られた樹脂組成物を溶解混練又は溶解成形する際に加えられる。

【0015】本発明の脂肪族樹脂組成物は、通常の成形加工方法で目的の成形品とすることができる。例えば射出成形、押出成形、吹き込み成形、焼結成形等の熱溶解成形法を採用することができる。また、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とする方法も採用することができる。

【0016】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に

説明する。なお、実施例中の融点及び結晶化に伴うピーク温度は以下のように求めた。

【0017】パーキン エルマー社製の熱分析装置(DSC-7)を用いて、昇温速度20℃/分、徐冷却速度20℃/分で測定した。すなわち、まず20℃/分で昇温し融点(T_m)の吸熱ピークを測定した。さらに150℃まで昇温して5分間保持した後、20℃/分の速度で冷却して結晶化に伴う発熱ピーク(T_c)を測定した。

10 【0018】実施例1

攪拌機、ウィグリュース分留管及びガス導入管を付した三口フラスコに0.73gの膨潤性フッ素雲母系鉱物(コープケミカル社製;ME100)をエチレングリコール62.07g中に分散させ室温で一晩攪拌して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を膨潤させた。次いで、こはく酸を59.05g加え、前記フラスコ加熱用の油浴を200℃に昇温し、窒素ガスをガス導入管よりゆっくり融解液中に流し、200℃の温度で3時間要して生成する水と過剰のエチレングリコールを留去してオリゴマーを得た。

20 【0019】次いで、ポリりん酸0.063gとテトラブチルチタネート0.17gを加え、温度を30分かけて240℃にあげると同時に0.5mmHgの減圧状態にし、240℃で3時間重縮合を行い、白色のポリエチレンサクシネートを得た。このポリマーの熱的性質を測定したところ、103℃に融点の吸熱ピークが、また59℃に降温過程における結晶化に伴う発熱ピークがそれぞれ観察され、良好な結晶化挙動を示すことが分かった。また、良好なカッティング性を示すことも分かった。

30 【0020】実施例2

攪拌機、ウィグリュース分留管及びガス導入管を付した三口フラスコに0.73gの膨潤性フッ素雲母系鉱物(コープケミカル社製;ME100)を1,4-ブタンジオール29.74g中に分散させ100℃で60分間攪拌して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を膨潤させた。次いで、こはく酸を35.43g加え、油浴を200℃に昇温し、窒素をゆっくり融解液中に流し、200℃の温度で3時間要して生成する水と過剰の1,4-ブタンジオールを留去してオリゴマーを得た。

40 【0021】次いで、ポリりん酸0.031gとテトラブチルチタネート0.10gを加え、温度を20分かけて220℃にあげると同時に0.5mmHgの減圧状態にし、220℃で2時間重縮合を行い、白色のポリマー(ポリブチレンサクシネート)を得た。このポリマーの熱的性質を測定したところ、117℃に融点の吸熱ピークが、また、83℃に降温過程における結晶化に伴う発熱ピークが観察され、良好な結晶化挙動を示すことが分かった。また、良好なカッティング性を示すことも分かった。

50 【0022】比較例1

膨潤性フッ素雲母系鉱物を用いないことを除けば、実施例1と全く同様にして白色ポリマーを得た。このポリマーの熱的性質を測定したところ、104℃に融点の吸熱ピークが観察されたが、結晶化に伴うピークは観察されず、不良の結晶化挙動を示すことが分かった。

【0023】比較例2

膨潤性フッ素雲母系鉱物を用いないことを除けば、実施例2と全く同様にして白色ポリマーを得た。このポリマーの熱的性質を測定したところ、117℃に融点の吸熱ピークが、また、76℃に降温過程における結晶化に伴

う発熱ピークが観察され、実施例2に比して不良の結晶化挙動を示すことが分かった。

【0024】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、脂肪族ポリエステル樹脂の結晶化速度に比して、非常に速い結晶化速度を有することにより、ポリマーをペレット化する際のカッティング性が向上し、ペレット化が容易となるとともに、射出成形時における固化が速くなり、優れた成形性を有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物の提供が可能となった。